## 四日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

## 母公開特許公報(A)

昭63-81050

@Int\_Cl\_4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和63年(1988)4月11日

B 41 J 3/04

103 102 H-7513-2C 8302-2C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

❷発明の名称

インクジェット記録装置

和特 顧 昭61-224976

田田 願 昭61(1986)9月25日

四発 明 者 松 村 保 雄

眀

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社

竹松事業所内

砂発 明 者 井 上 豊 文 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社

竹松事業所内

伊発 眀 者 近 江 和 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂3丁目3番5号

竹松事業所内

**砂田** 願 人 富士ゼロツクス株式会

**\*** 

00代 理 人 弁理士 渡部 M

最終頁に続く

明桐磨

1. 発明の名称 インクジェット記録装置

## 2. 特許請求の範囲

- (1)液滴形成部のノズルから一連のインク滴を 噴出し記録を行うインクジェット記録装置におい て、ノズル部が、炭化水素化合物又はフッ素化炭 化水素化合物を原料として気相成膜により形成し たコーティング層を有することを特徴とするイン クジェット記録装費。
- (2) 気相成膜により形成したコーティング層が、 フッ素化炭化水素化合物又はフッ素を含む硫黄化 合物の気体のグロー放電により処理されたもので ある特許請求の範囲第1項に記載のインクジェッ 卜記錄裝置。
- (3)被摘形成部及びインク回収部を有し、該液 **摘形成部のノズルからー連のインク滴を噴出し記**

録を行う連続頓射型インクジェット記録装置にお いて、ノズル部及びインク回収部が、炭化水素化 合物又はフッ素化炭化水素化合物を原料として気 相成膜により形成したコーティング圏を有するこ とを特徴とする連続噴射型インクジェット記録装 置。

(4)気相成膜により形成したコーティング層が、 フッ素化炭化水素化合物又はフッ素を含む硫黄化 合物の気体のグロー放電により処理されたもので ある特許請求の範囲第3項に記載の連続順射型イ ·ンクジェット記録装置。

#### 3. 発明の詳細な説明

産衆上の利用分野

本発明は、インクジェット記録装置に関する。 従来の技術

一般に、インクを噴出するノズルは、通常10 ~100μmの直径を持ち、直接大気中に露出さ れた構造になっている場合が殆どであるため、イ ンク中の溶剤が蒸発してインクの粘度が高くなり、

2

例えば、第1図ないし第5図に示すような、インクオンデマンド型インクジェット記録装置のヘッドにおいて、ノズル部3は、通常、金融又は樹脂などで形成されているが、特に、インクと接する部分で腐蝕が生じ易く、傾射方向、ドット形状の乱れ、目詰まり等を起こしやすい。又、インク

- 3 -

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、ヘッドの先端にキャップを被せる方法では、インクの乾燥による固化を防止するには効果があるが、キャップ内にインクの付替物が沈積してノズルの目詰まりを生じるという欠点があり、また洗浄装置を設ける方法は、狭潤が複雑になり、更に蒸気の発生でインク粒子の飛翔を乱すという欠点があるなど、いずれも抜本的解決

が外気にさらされる部分では、インク乾燥物など が、ノズル部分に付着して目詰まりの原因となる が、インク自体の乾燥性は、記録時の紙上におけ る即乾性と相反する特性であり、インクそのもの による対策には限界がある。又、第6図に示され るような連続噴射型のものでも液滴形成部のノス ル部3では、上記インクオンデマンド型のものと 基本的に同じ不都合が生じ易く、更にインク回収 邸8(通常、ガターと呼ばれる)を備えているた め、信頼性に対する懸念は更に大きくなる。すな わち、インク回収部におけるインクの乾燥、付着 及びインク回収部の腐蝕が被摘形成部におけると 同様に生じ易くなり、回収不良などにつながる。 又、ガターに付着したインクが外気に長時間さら されると、乾燥しないまでも、粘度の上昇を招き、 インクタンク中のインク全体の粘度特性を長時間 の間に変化させ、液滴発生、記録挙動の不都合を 招くことになる。

ところで、インクジェット記録に用いられるインクは、一般に着色剤である染料や顔料と、湿潤

- 4 -

策とはなりえていないのが実状である。又、連続 噴射型インクジェット記録装置におけるインク回 収部の問題に対する具体的対策として充分なもの は知られていない。

本発明は、以上のような従来におけるインクジェット記録装置の不都合な点を解決することを目 的とする。

すなわち、本発明の目的は、

- (1)ノズル部の腐蝕による噴射方向の不安定化 を防止する、
- (2)ノズル部の腐蝕による目詰まりを防止する、
- (3)ノズル部におけるインクの乾燥を防止する、
- (4)ノズル部に付着したインクかすの除去を容 易にする、
- (5) 安定したドット形状の配録を行う、
- (6)インク回収部の腐敗による回収インクの汚れを防止する、
- (7)回収系を通過するインクの粘度の上昇を防 ぎ、安定した吐出を行う、
- (8)回収系におけるインクの不純物混入を防止

- 5 -

- 6 -

し、ポンプ、フィルター、ノズル等、インク供給 系における目詰まりを防止する、

インクジェット記録装置を提供することにある。 問題点を解決するための手段

本発明のうち、第1の発明は、液滴形成部のノ ズルから一連のインク滴を輸出し記録を行うイン クジェット記録装置において、ノズル部が、炭化 水素化合物又はフッ素化炭化水素化合物を原料と して気相成膜により形成したコーティング層を有 することを特徴とする。

本発明のうち第2の発明は、被滴形成部及びインク回収部を有し、該液滴形成部のノズルから一連のインク摘を噴出し記録を行う連続噴射型インクジェット記録装置において、ノズル部及びインク回収部が、炭化水素化合物又はフッ素化炭化水素化合物を原料として気相成膜により形成したコーティング圏を有することを特徴とする。

本発明において、気相成膜により形成したコー-ティング圏は、フッ素を含む化合物の気体のグロ 一放電により処理されたものであるのが好ましい。

- 7 -

ラフアイト構造やダイアモンド構造を含有する膜 は、耐熱性も高く、強度に優れ、多くの薬品に強 い耐熱性を示す。

カーボン膜を形成するための原料ガスとしては、メタン、エタン、アロパン、nープタン、イソアタン、エチレン、アセチレン、イソプテンなどのガス状炭化水素はもとより、ペンゼン、nーヘキサン、シクロヘキサン、イソペンタン等の液状炭

次に、本発明におけるノズル部及びインク回収 部におけるコーテイング層の製造について説明す る。

原料物質として、炭化水素化合物を用いた場合 . には、コーテイング層としてカーボン膜が形成さ れ、フッ素化炭化水素化合物を用いた場合にはフ ッ素含有カーボン膜が形成される。カーボン膜は、 メタン、エタン、エチレン等の炭化水素ガスを原 料として、真空系でグロー放電を起こし、適当な 基板上に成膜するプラズマ法などにより得られる が、必ずしもこの手段に限られるものではない。 プラズマ法によるカーボン膜の形成の場合は、ガ ス圧、基板温度、投入パワー、反応装置の形状を 選択することにより、ポリエチレンに近いような 膜から、グラフアイトに近い膜、ダイアモンド構 造を含む膜などを作成することができるが、いず れも、耐蝕性が高く、比較的、表面エネルギーの 低い膜が得られ、また、気相成膜によって形成さ れるため微糊な形状の凹凸もピンホールもなく、 均一に被覆できるという特徴を有する。特に、グ

- 8 -

化水素の蒸気を用いてもグロー放電により、膜形 成は可能である。

フッ素含有カーボン膜を形成するためのフッ素 化炭化水素化合物としては、四フッ化メタン、パーフロロプロパン、六フッ化エタン、三フッ化メタン等が使用できる。

また、表面処理のためのフッ素含有化合物としては、四フッ化メタン、パーフロロプロパン、六フッ化エタン、三フッ化メタン等のフッ素化炭化水素化合物の外、四フッ化硫黄、六フッ化硫黄、三フッ化窒素、三フッ化ホウ素、四フッ化ケイ素等を使用することができる。

カーボン膜成膜時には、表面処理時も含めて、 水素、アルゴン、ヘリウム等の適当なキャリアー ガスと特定の比で混合しプラズマ法に用いても良い。

作用

本発明のインクジェット記録装置において、例 えば、インクオンデマンド型の場合、電気信号を 圧電素子に加えることによって圧力被に変換し、

- 9 -

#### 実施例

次に本発明を実施例によって説明する。

#### 実施例1

第1図ないし第5図は、第1発明が適用される インクオンデマンド型のインクジェット記録装置 であって、圧電素子1に加えられた電気信号が圧 力波に変換され、その圧力波によってインク室4 に供給されたインクをノズル部3から噴射する機

- 11 -

1 か月線返し行ったところ、ノズル部の腐敗は生 じなく、記録も安定していた。

一方、上記のコーティング処理を行わないノズル板を用いた場合には、同様な条件でテストを行ったところ、約2週間で腐蝕がみられ、記録ドットの形状が乱れ始めた。

#### 実施例2

第6図は、第2発明が適用される電荷制御型のインクジェット配録装置の一例であって、圧電圧を印加し、インク室4に供給される電荷にインクをノズル部3から噴出させ、帯電電ででは、では大くに信号に応じたインクに信号に応じたである。 「はよって粒子化したインクに信号に応じた一句である。 「はなって傾向させ、一方では、一方では、一方では、一方では、一方では、一方では、一方では、インクのでは、インクをは、インクをは、ボンプによってインクをは置きせるような構成を有している。

上記第6図に示される記録装費において、アルミニウムよりなるノズル部3及びインク回収部9を、実施例1におけると同様な条件の下で黒色のカーボン膜でコーティングした後、更に重合装置

成となっている。なお、図中、2は振動板、5は ダイヤフラムである。

第5図に示されるヘッドを持つインクオンデマ ンド型プリンターを改造して実験を行った。すな わち、内側ノズルと外側ノズルとの二枚のノズル 板を作るため、アルミニウム板をプラズマ重合装 置内の基板上におき、真空ポンプで、ベルジャー 内を10<sup>-4</sup>Torrまで引き、続いてアルゴンを 導入し、初期圧の、2下ので下の下でグロー放電 ・を起こして1時間イオンボンバードメントを行っ た。その後、再び、アルゴンを止めて、10<sup>-4</sup>T O r r まで真空度を上げた後、メタンを導入して、 0.3 Torrの初期圧で放電を起こし、そのま ま2時間保つことによって、二枚のアルミニウム 板上に黒色のコーテイング膜が形成された。この コーティングはノズル内部まで均一に行われてい た。このノズル板を取り出し、インクジェットへ ッドとの接着面を研磨した後、インクジェットへ ッドに取り付けた。このインクジェット記録装置 を用い、試作インクを用いて毎日8時間の噴射を

- 12 -

内で、初射圧3.0Torrの下でCF<sub>4</sub>のプラ ズマで処理をした。得られたノズル部でのインク の接触角は、CF<sub>4</sub>で処理する以前のものと比較 して格段に大きくなっていた。

このノズル部とインク回収部を第6図に示される記録装置に取付けて腐蚀の激しい試作インクを用いて噴射テストを行った。1日8時間の噴りたところ、10日間を過ぎても安定したところ、10日間を過ぎても安定したができ、1か月過ぎても実用上間面のない記録が得られた。又、目詰まりは全りでなかった。又、1か月後のインクタンクのお度は、改造前の「0日間噴射を行った場合よりも低かった。

一方、上記のコーテイング処理を行わないノズルが及びインク回収部を用いた場合には、同様な条件でテストを行ったところ、約1週間を過ぎると、噴射方向が著しく乱れ、ドット形状が荒れ、10日目で完全に目詰まり起こしてしまった。又、インクの粘度も上昇し、ドット形状が次第に不安定になった。

- 13 -

実施例3

一方、上記コーテイング処理を行わないノズル郡を用いた場合には、毎日8時間の噴射を行ったところ、インクの乾燥が著しく、目詰まりがひどいため、2日間でほぼ使用不能となった。 発明の効果

本発明のインクジェット記録装置においては、 - 15 --

いても、ノズル部におけると同様に腐食することがなく、また、表面でインクがとどまり難いために、回収系にスムーズにインクが運ばれ、乾燥などによるインク粘度の上昇は、極めて少なくなる。

本発明は、第1~5図及び第6図に示されるようなインクオンデマンド型及び避続噴射型のインクジェットノズルに適用できるばかりでなく、第7図に記載のような加熱発泡型スリットジェット方式の場合のスリットの内外部、磁性スタイラスを用いた方式の磁性スタイラスを用いた方式の磁性スタイラスとしてである。

### 4. 図面の簡単な説明

第1図ないし第5図は、それぞれ本発明が適用されるインクオンデマンド型のインクジェット記録装置の機略断面図であり、第6図は、本発明が適用される連続噴射型インクジェット記録装置の一例の機略断面図であり、第7図は、本発明が適

また、仮にノズル表面でインクが乾燥しても、付着性が弱いため、わずかなインク圧又は外力により乾燥物は除去される。さらにまた、記録停止時のインクのタレなどによるノズル周辺部の汚れも少なくなる。

また、インク回収部を設けた連続噴射型インク ジェット記録装置においては、インク回収部につ - 16 -

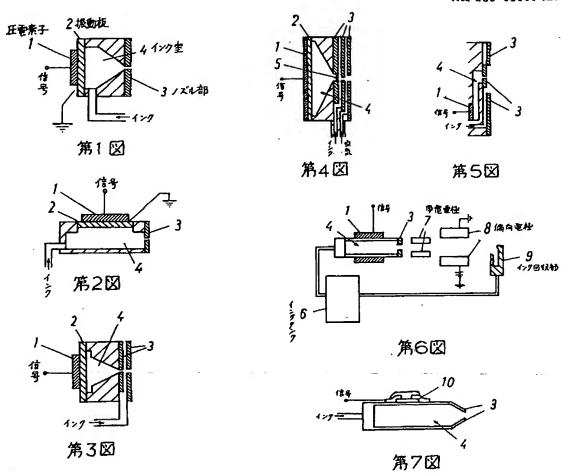
用される加熱発泡噴射型のインクジェット記録装置の機略断面図である。

1…圧電素子、2…振動板、3…ノズル部、4 …インク室、5…ダイアフラム、6…インクタン ク、7…帯電電極、8…偏向電極、9…インク回 収部、10…ヒーター。

> 特許出願人 富士ゼロックス株式会社 代理人 弁理士 複都 剛

- 17 -

## 特周昭63-81050(6)



第1頁の焼き

**砂発** 明 者 岡 野 貞 夫 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロツクス株式会社 竹松事業所内

**砂**発 明 者 宵 木 和 明 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社 竹松事業所内



#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 01087359 A

(43) Date of publication of application: 31 . 03 . 89

(51) Int. CI

B41J 3/04

(21) Application number: 62246300

(22) Date of filing: 30 . 09 . 87

(71) Applicant:

**CANON INC** 

(72) Inventor:

SHIMOMURA AKIHIKO **UEHARA HARUO** NOGUCHI HIROMICHI **INAMOTO TADAKI MORIYAMA HIDEKO** 

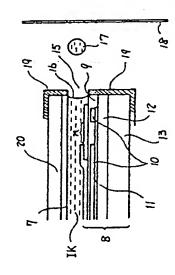
#### (54) INK JET RECORDING HEAD

#### (57) Abstract:

PURPOSE: To enable a stable discharge to be carried out constantly in a fixed direction by a substantially uniform liquid amount, by applying a plasma- polymerized high-molecular film on an end face of a discharge port by coating.

CONSTITUTION: Firstly, а head plasma-polymerized high-molecular film is formed. Next, an ultrasonic cleaning is conducted with an isopropyl alcohol and DAI-Flon S3 liquid for 5min each so as to clean an end face of a discharge port. A natural wax which has been dissolved at a temperature of approximately 90°C is loaded to the cleaned head in the discharge port, and the wax applied to the end face is wiped by a cotton swab. impregnated with a xylene. By a plasma-polymerization, the head with the discharge port filled with the wax is coated with a 6,000Å thick tetrafluoroethylene. This coated head is dipped in a xylene to dissolve the wax; in this manner, the head with the discharge port in which the plasma-polymerized film is not applied to the inner wall surface but only to the end face is obtained.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio



## ⑬日本国特許庁(JP)

## @特許出願公開:

# 母 公 開 特 許 公 報 (A) 昭64-87359

@Int\_Cl.4

識別記号

庁内整理番号

四公開 昭和64年(1989)3月31日

B 41 J 3/04

103

H-7513-2C B-7513-2C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

図発明の名称

インクジエツト記録ヘツド

②特 顋 昭62-246300

❷出 願 昭62(1987)9月30日

明 彦 下 村 明 份発 者 Ŀ 原 夫 32 道 **₯**₩ 明者 野 韋 和举 明 者 稲 本 忠 英 子 明 者 Ш 勿器 **砂出** 人 キャノン株式会社 顋 90代 理 弁理士 丸島 人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

田 和 書

### 1. 発明の名称

インクタエット記録ヘッド

#### 2. 特許請求の範囲

(1) インクの被路として翻孔を有し、この超孔の一端を吐出口として前記インクの小摘を吐出、 飛翔させ、この小演の被記録面への付着を以って 記録を行うインクジェット記録へッドに於いて、 前記吐出口の鳩面にブラズマ重合高分子膜を有す ることを特徴とするインクジェット記録へッド。 (2) 前記ブラズマ重合高分子膜を前記吐出口の 内壁面の該吐出口に近い部分にも有する、特許請 求の範囲第(1)項に記載のインクジェット記録 ヘツド。

(3) 前記プラズマ 重合高分子膜をコーティング する際に使用するモノマーがフッ素を含むもので ある、特許請求の範囲第(1) 項に記載のインク ジエット記録ヘッド。

(4) 前記プラズマ重合高分子膜をコーティング する際に使用するモノマーがシラン系のものであ る特許請求の範囲第 (1) 項に記載のインクジェット記録ヘッド。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、一般にインクと呼ばれる記録液を吐出口(オリフィス)から小滴として吐出、飛翔させ、この小滴の被記録面への付着を以って記録を行うインクジェット記録整理の記録へッド、特に吐出口の場面に改良を加えたインクジェット記録へッドに関する。

#### (従来の技術)

## (発明が解決しようとする問題点)

今、この様な記録ヘッド1に於いては、導管2の料準部に設けられた吐出口4の回りの表面の物性は、吐出口4より記録液IKを常時安定して吐出させる上で極めて重要である。

の被膜を吐出口の嫡面に形成し、前記した問題を 解決していた。

しかしながら、前記した方法で形成された被膜は吐出口の端面に対する密着性が不十分であり、このため被膜が吐出口の端面から到離することがあるという耐久性の問題があった。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明は上記の問題点に鑑み成されたものであって使用の際には常時所定の方向に実質的に均一な液体量を以て安定した吐出が行え、高速記録に充分適用され得、しかも耐久性のある記録ヘッドを提供することを目的とする。

そして、この様な目的を達成する本発明は、インクの被路として超孔を有し、この超孔の一幅を 吐出口として前記インクの小滴を吐出、 類別の せ、 この小滴の被記録面への付着を以って記録を 行うインク ジェット記録 ヘッドに於いて、 前記 吐出口の嫡面にブラズマ重合高分子膜を 有する ことを特徴とするインクジェット記録 ヘッドにあ

更に、吐出口4の回り全面が記録被IKの腰で 種われると、所謂スプラッシュ現象が生じて記録 液の散乱が起ることがあり、安定した記録が行え なくなる場合があった。或いは又、吐出口4を理 う被着りが大きくなると、記録ヘッドの液消吐出 が不良状態に陥ることもあった。

このため、撥液性の弗素樹脂やシリコン樹脂等をトリクレン等の有機静雄で希釈し、その希釈した樹脂の静液を吐出口の嶋間にスプレーコート 法、或いは浸漬法等により塗布することで撥液性

## (実施例)

以下、本発明を図面に従って具体的に説明する。尚本発明に於いては、吐出口付近に問題の解決が絞られるものであるから、以後に於いては記録ヘッドの吐出口を含む部分のみを抽出して詳述する。

第1図(A)及び第1図(B)に示される記録へかドはインクを通す講を有する、例えば感光性 樹脂7からなる被路形成部材と発熱へッド部8 付えばガラスからなる天板20とを接着して得られる。発熱ヘッド部8は酸化シリコン等で形成される保護膜8。アルミニウムから形成される 電極10.HfB。等で形成される発熱抵抗体層 11. 告熱層12. 金鳳シリコン等の放熱性の良い基板13より成っている。

インクIKは吐出口15まで来ており、メニスカス16を形成している。吐出口15を囲む吐出口端面および吐出口内壁面の吐出口に近い部分にブラズマ重合高分子膜18が形成されている。

今、電極10に電気信号が加わると、発熱ヘツ

ド 8 の n で示される部分が急激に発熱し、ここに接しているインク 1 4 に気泡が発生し、その圧力でインク 1 4 が吐出しオリフイス 1 5 より小滴 1 7 となって被記録部材 1 8 に向って飛翔する。

グロー放電を発生させる方式としては、例えば 内部電極方式がある。内部電極方式とは反応器内 部に電極が存在する方式で、その代表例であるベ ルジヤ式の反応器を第4関に示す。

ベースプレート33上のガラス製ペルタャ30

又、好ましくはアセチレン。ベンゼン、スチレン、エチレン。シクロヘキサン、プロピレン等の 炭化水素単体あるいは2種以上の混合物を使用し ても良い。

又、その他、ヘキサクロロベンゼン。テトラクロロエチレン、エチレンオキシド。アクリル酸、 プロピオン酸、酢酸ピニル、アクリル酸メチルも プラズマ重合された例があり適用される。

この様に作製したプラズマ重合膜19は、高度に架構した耕目構造をとるという特徴がある。

以下に実施例にて本発明の表面処理方法につき 更に詳述する。

使用するモノマーとしては実質的にはすべての 有機化合物が重合可能であるといえる。最も好ま しくは低表面エネルギーの表面を作り出すテトラ フロロエチレン、トリフロロエチレン等のファ素 含有エチレン、又はヘキサフロロプロビレン、テトラフロロプロピレン

#### 奥施例 1

第1 図 ( A ) 及び第1 図 ( B ) に示す様なヘッドでプラズマ重合高分子膜のないものをまず作成した。

次に吐出口の韓面が洗浄される様に、イソプロ ビルアルコール、ダイフロンS3 (商品名、ダイキン工業社製) 液にて夫々5 分間超音波洗浄を 行った。

株静済のヘッドに約80℃で溶解した天然ワックスを吐出口の中で充塡し、端面に着いたワックスはキシレンを含み込ませた綿棒で拭き取った。ワックスを吐出口に充塡したヘッドに前記したブラズマ重合法によってテトラフロロエチレンを8000人の厚さにコーティングした。この時のプラズマ重合条件を次に示す。

#### 反応装置概要

方 式 ------ 電極間放電方式 ブラズマ励起電視--RF (13.56MH2) 電極面積 ------ φ 290mm 電極間距離 ----- 30mm

#### 反応条件

モノマー ----- C: F4

モノマー流量 -- 20 ml/min (STP)

数置内真垄匿 -- 0. 1 Torr

放気パワー ---- 50 w

放電時間 ----- 1 2 分

成膜速度 ----- 5 0 0 A / m i n

このコーティングしたヘッドをキシレンの中に 援債してワックスを辞解し、吐出口の内盤面には コーティングされず、吐出口の靖面のみにブラズ マ重合腹が形成されたヘッドを得た。

#### 実施例2

実施例1と同様にしてワックスを吐出口に充填したヘッドにプラズマ 重合法によって ジメチル ジメトキシシランを 1000人の厚さでコーティングした。このヘッドをキシレン中に浸漬してワックスを溶解し、吐出口の内壁面にはコーティングされず、吐出口の嫡面のみにプラズマ重合膜が形成されたヘッドを得た。

#### 実施例3

実施例1と同様にヘッドを洗浄し、天然ワックスを吐出口の中に充塡し、吐出口の鍋面に いたワックスをキシレンを協み込ませた綿 で拭き取り、さらにキシレンを協み込ませた綿棒にて吐出口内のワックスの一部が取り除かれるように強く拭き取った。

その他は実施例1とまったく同様に処理し、吐出口の端面および吐出口の内壁面の吐出口に近い部分にプラズマ重合高分子膜が形成されたヘッドを得た。

次に実施例1~3のヘッドと比較例1~5として吐出口の縄面に被膜を有さないヘッドとについて遠続印字試験を行った結果を表1に示す。

(山戸湖)

表 1	連	Ħ	即	字	K	驗	萂	果
-----	---	---	---	---	---	---	---	---

		•	25¢ 1	进税中于风波和:	**		
•		常温(2.0	で~24℃) 試験	高温字	(40°C) 試験	インクのみ加	温 (28℃) 試 験
		箱 果	源 因	結 吳	原 因	結 果	原题
比较例	1	100時間		2時間後	吐出口端面 への インク付着	4時間後	ノズル内に
t	2	まで問題なし 8 0 時間後	吐出口領面 への インク付着	不吐出発生 10分後	1 2 2 19 45	不吐出発生 30分後	固定復発生 吐出口袋面
		不吐出発生	イング付着	不吐出発生	'	不吐出発生	への インク付着
t	3	100時間		1時間後	1	70分後	t
		まで問題なし		不吐出発生		不吐出発生	
t	4	5 0 時間後 印字乱れ発生	吐出口蟾園 への インク付着	20分後 不吐出発生	t	1時間後不吐出発生	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	100時間	7 7 7 13 44	30分後	<del>                                     </del>			
t	5	まで問題なし		印字乱れ発生	1	50分後 印字乱れ発生	t
		100時間		100時間		100時間	<u> </u>
実施例 1	1	まで問題なし	<del></del>	まで問題なし		まで問題なし	
†	2	t	—	1		1	
奥施例 2	1	t		t		t	
t	2	1		1		t	
実施例3	1	t		<b>;</b>		1	
t	2	1		t		1	

更に、比較例 6~9として以下のヘッドを作成 した。

#### 比较例 6

ポリバラキシリレンの被膜をスプレーコート法 で作成する以外は実施例 1 と同様のヘッドを作成 した。

#### 比較例7

ポリバラキシリレンの被膜を投資法で作成する 以外は実施例2と同様のヘッドを作成した。

#### 比较例8

ポリモノクロロバラキシリレンの被膜をスプレーコート法で作成する以外は実施例3と同様のヘッドを作成した。

## 比較例 9

ポリシクロロバラキシリレンの被膜を侵潰法で 作成する以外は実施例 1 と同様のヘッドを作成し た。

実施例1~3のヘッドは、比較例 8~9のヘッドに較べて被膜の密着性、すなわち耐久性において格段に優れていた。

第2 図は、本発明に係るインクジェット記録 ヘッドの他の例の模式的要都断面図である。

第3 図は、インクジエット記録ヘッドの典型的な例を示す模式的断面図である。

第4図は、本発明インクジェット記録ヘッドを 作成するための装置の一例の模式的断面図であ \*\*\*

1…記録ヘッド

2 … 導管

3 … ピエゾ 寮子

4 --- 吐出口

5 -- パイプ

6 … 淺路

7 …液路形成郎材

8 -- 発熱ヘッド部

9 … 保護膜

10…食杨

1 1 … 强烈抵抗体層

1 2 … 書 熱 層

13 -- 基板

IK・・・インク

1 8 -- 吐出口

16…メニスカス

17…小滴

18…被配经部材

19 … 蒸着有機高分子膜 2

20…天板

出頭人 キャノン株式会社 代理人 丸 島 俄 一 原原

### (発明の効果)

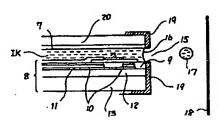
以上詳細に説明したように、インクジェット記録へッドに於いて吐出口の嫡面にブラズマ重合材料で吐出口の嫡面にインクなる材料で吐出口の嫡面にインクが付着し難く、又仮令インクが付着しなよって引張られておいた。 常時所にの方向に実質のよいでなな体量を以って安定した吐出を行い得るインクジェット記録へッドを得ることができる。

なお、実施例3では吐出口の内壁面の吐出口に近い部分にもプラズマ重合膜をコーティングしているので、液路内にインクを保持する力が大きく、それ故吐出口の鳩面でのインクの週れがより 一周生じ盤いという効果がある。

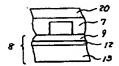
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(A)及び第1図(B)は、本発明に係るインクジェット記録ヘッドの一例の模式的要部断面図および被膜が形成されない段階での模式的要郵正面図である。

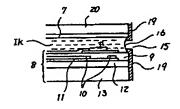
## 第1図(A)



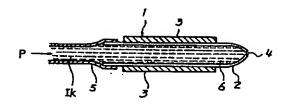
## 第 1 図(B)

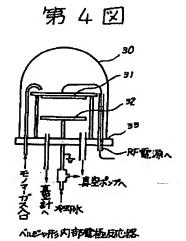


## 第2网



第3図





### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04345883 A

(43) Date of publication of application: 01 . 12 . 92

(51) Int. CI

B41M 5/00

(21) Application number: 03146694

(22) Date of filing: 22 . 05 . 91

(71) Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

(72) Inventor: SUMITA KATSUTOSHI SUZUKI SHINICHI

#### (54) METHOD FOR FORMING POROUS LAYER

### (57) Abstract:

PURPOSE: To form a comparatively thick porous layer on a recording sheet by coating a base material with slurry containing inorganic powder, organic binder and solvent, drying it, and removing a part of the binder by ultraviolet irradiation or corona discharge.

CONSTITUTION: A base material consisting of polyester resin of polyethylene terephthalate and polyester diacetate, polycarbonate resin, fluorine resin, or glass

and various papers is coated with slurry containing desirably inorganic powder using alumina hydrate, organic binder and solvent, and is dried. Next, a part of the binder is volatilized by ultraviolet irradiation or corona discharge so as to be removed, so that a porous layer is formed. The organic binder, may be a polymer such as starch and denatured starch, polyvinyl alcohol and denatured polyvinyl alcohol, SBR or NBR latex, and polyvinyl alcohol is desirably used.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

## (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

## (11)特許出顧公開 号

## 特開平4-345883

(43)公開日 平成4年(1992)12月1日

(51) Int.Cl.\*

B41M 5/00

識別記号

庁内整理番号

B 8305-2H

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 3 頁)

(21)出願番号

特願平3-146694

(22)出顧日

平成3年(1991)5月22日

(71)出願人 000000044

旭硝子朱式会社

・東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 廉田 勝俊

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 鈴木 信一

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地。

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

## (54) 【発明の名称】 多孔質層の形成方法

### (57)【要約】

【目的】基材上に、インク吸収性の多孔質層を設けるに 際し、乾燥時のひび割れや剝離を防止する。

【構成】無機質粉末、有機質パインダーおよび溶剤を含むスラリーを、基材に強布し、乾燥させた後、紫外線照射またはコロナ放電によりパインダーの一部を除去する 多孔質層の形成方法。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】無機質粉末、有機質パインダーおよび溶剤 を含むスラリーを、基材に塗布し、乾燥させた後、紫外 練照射またはコロナ放電によりパインダーの一部を除去 する多孔質層の形成方法。

【請求項2】無機質粉末が、アルミナ水和物である請求 項1の多孔質層の形成方法。

【請求項3】有機質パインダーが、ポリピニルアルコー ルである請求項1または2の多孔質層の形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、紀録用シートに好適な 多孔質層の形成方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】インクジェット方式、静電転写方式、昇 華型熱転写方式等の各種プリンターを用いて画像を形成 することが多くなっている。この場合、普通の紙では、 十分な吸収性や解像度が得られず、また透明なものが得 られないので、例えば、特開平2-276670号等の ように、基材に無機の多孔質層を形成した記録用シート が提案されている。

【0003】従来、このような多孔質層を形成する方法 としては、無機質粉末をパインダーとともに、適当な溶 煤でスラリー状にし、これをパーコーターなどで、基材 に強布し、乾燥させ、場合によっては、加熱してパイン ダーを重合させる方法が知られていた。

【0004】この方法では、厚い層を形成する場合に層 の乾燥の際にひび割れが生じるおそれがあり、また、急 速に乾燥させると表面にパインダーが集まってしまうと いう欠点があった。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】上記の欠点は、スラリ 一中のパインダー量を多くすることにより改善はされる が、この場合多孔質層の吸収性が低下するという問題点 が生ずる。本発明の目的は、吸収性の良好な多孔質層を 厚くかつ均一に形成するための方法を提供することであ

## [0006]

【課題を解決するための手段】本発明は、無機質粉末、 盤布し、乾燥させた後、紫外線照射またはコロナ放電に よりパインダーの一部を除去する多孔質層の形成方法を 提供するものである。

【0007】本発明において、無機質粉末としては、特 に限定されることなく、種々のものを使用することがで きる。具体的には、シリカゲル、アルミナ、アルミナ水 和物等が好ましく使用できる。

【0008】無機質粉末として、アルミナ水和物が好ま しく、特に、擬ペーマイト (AlOOH) は、記録用シート に用いた場合に、色素の吸 性が良好であるので好まし 50 によって適宜選択されるが、5 ~100 μmを採用するの

い。擬ペーマイトは、多孔質層に形成したときに、その 細孔構造が実質的に半径が10~100 人の細孔からなり、 細孔容積が0.3 ~1.0cc/g である場合は、十分な吸収性 を有しかつ透明性もあるので好ましい。このとき、基材 が透明であれば、配録用シートも透明なものが得られ

【0009】望ましくは、これらの物性に加え、多孔質 層の平均細孔半径が、15~50Aでありその平均細孔半径 の±10人の半径を有する細孔の容積が全細孔容積の45% 10 以上である場合は、特に吸収性と透明性の両立の観点か ら好ましい。平均細孔半径が、15~30Aでありその平均 細孔半径の±10人の半径を有する細孔の容積が全細孔容 積の55%以上である場合はさらに好ましい。なお、本発 明における細孔半径分布の測定 は、窒素吸脱着法によ る.

【0010】有機パインダーとしては、でんぷんやその 変性物、ポリピニルアルコールおよびその変性物、SB Rラテックス、NBRラテックス、カルポキシメチルセ ルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルビ 20 ロリドン等の高分子化合物を、好ましく用いることがで きる。有機パインダーの使用量は、無機質粉末の5~50 重量%程度を採用するのが好ましい。有機パインダーの 使用量が、5重量%未満の場合は、多孔質層の強度が不 十分になるおそれがあり、逆に50重量%未満を超える場 合は、色素の吸着性が不十分になるおそれがあるので、 それぞれ好ましくない。

【0011】溶剤としては、水系、非水系いずれも使用 できる。具体的には、水が好ましく用いられる。

【0012】次に、上記の無機質粉末、有機パインダ 30 一、溶剤を混合撹拌することによりスラリーを得る。こ のスラリーには、必要に応じて、さらに安定化剤などの 薬剤を添加することもできる。

【0013】本発明において、基材としては特に限定さ れず、種々のものを使用することができる。具体的に は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルジアセ テート等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹 脂、ETFE等のフッ素系樹脂など種々のプラスチック を好ましく使用することができる。ガラスや各種紙類も 適宜使用できる。また、基材には多孔質層の接着強度を 有機質パインダーおよび溶剤を含むスラリーを、基材に 40 向上させる目的で、コロナ放電処理やアンダーコート等 を行なうこともできる。

> 【0014】基材上にスラリーを塗布する手段は、特に **限定されないが、例えば、ロールコーター、エアナイフ** コーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコ ーター、コンマコーターなどを好適に使用することがで きる。強布した後、乾燥して溶剤を取り除く。乾燥させ た後は、必要により、熱重合あるいは紫外線重合等の、 パインダー重合工程を加えることも可能である。

【0015】多孔質層の厚さは、各プリンター等の仕様

が好ましい。多孔質層の厚さが5 μmに満たない場合 は、本発明の効果が十分発現しないおそれがあり、100 μmを超える場合は、アルミナ水和物層の透明性が損な われたり層の強度が低下するおそれがあるので、それぞ れ好ましくない。

【0016】本発明においては、このように形成した多 孔質層を、次に、紫外線あるいは、コロナ放電処理を行 い、バインダーを揮発させて取り除く。この処理によっ て取り除くパインダーの量は、スラリーに加えるパイン 初加えたパインダーの10~80%を取り除くのが好まし い。パインダーの除去量が10%に満たない場合は、本発 明の効果が十分発現しないので好ましくない。除去量が 80%を超える場合は、多孔質層の強度が低下したり、基 材変質するおそれがあるだけでなく、処理に時間がかか るので好ましくない。

【0017】紫外線の処理の場合は、紫外線発生液とし て低圧水銀灯や高圧水銀灯を用いることができる。低圧 水銀灯の場合、ピーク波長185mm程度の紫外線が発 生し、高圧水銀灯の場合、ピーク波長365nm程度の 20 紫外線が発生する。いずれも多孔質層の表面で、強度が 5~1000mW/cm<sup>2</sup>. さらに好ましくは、10~ 200mW/cm² 程度であることが望ましい。 さら に、目的に応じて、酸素または窒素雰囲気中で処理を行 なうことが好ましい。処理時間は、1~10分程度が好 ましい。処理時間が1分に満たない場合は、本発明の効 果が十分に発現しないおそれがあるので好ましくない。 処理時間が10分を超える場合は、多孔質層の強度が低 下するおそれがあるので好ましくない。

【0018】コロナ放電処理の場合は、高周波、高電圧 30 を印加し、空気を絶縁破壊してイオン化することにより 行なうものであり、処理される材質が、電導性のものと 非電導性のものとにより、条件は適宜選択することがで きる。さらに、目的に応じて、酸素または窒素雰囲気中 で処理を行なうことが好ましい。処理時間は、1~10 分程度が好ましい。処理時間が1分に満たない場合は、 本発明の効果が十分に発現しないおそれがあるので好ま しくない。処理時間が10分を超える場合は、多孔實層 の強度が低下するおそれがあるので好ましくない。

#### [0019]

【作用】本発明において、紫外線照射処理およびコロナ 放電処理は、バインダーの酸化を促進する作用があるも のと考えられる。このため、多孔質層の吸収性が向上す る.

#### [0020]

#### 【実施例】

【実施例1】アルミン酸ナトリウム水溶液(Al:O: とし て10重量%)を撹拌しながら5重量%の硫酸水溶液を 加え、Al (OH): の凝集物およびNaz SO4 を得た。これを建 過洗浄してNazSO4を除去した。得られた凝集物にイオン 交換水と塩酸を加えて、150℃でオートクレーブ処理 をして、解膠をおこなった。冷却後、固形分濃度として ダーの量や必要とする吸収性等により決定されるが、当 10-12%になるように遺縮した。このスラリーのpHは 3. 8.であった。これを乾燥してゲル状にし、窒素脱吸 着法(オムニソープを使用)により細孔半径分布を測定 したところ、平均細孔半径は25Aであった。また、X 線回折により結晶型を同定したところ、すべて擬ペーマ イトであった。

> 【0021】このアルミナゾル5重量部(固形分)にポ リピニルアルコール1重量部(固形分)を加えて、さら に水を加えて固形分約10重量%の塗工液を調整した。こ の強工液を、コロナ放電処理を施したポリエチレンテレ フタレート (厚さ 100 µm) からなるシート状の基材の 上に、パーコーターを用いて乾燥時の膜厚が10μmにな るように強布、乾燥した。これを印刷面とした。乾燥中 にひび割れ等の問題は生じなかった。

【0022】このシートの強工面に、低圧水銀灯(10 0W) を用い、2cmの距離で空気中5分間、紫外線を 照射した。紫外線のピーク波長は185mmで、強工面 上の紫外線強度は26mW/cm²であった。この記録 シートを、青色インクに30分浸漬した後、透過色濃度 を測定したところ 0.48 であった。測定には、サクラ デンシトメータを使用した。

【0023】 [実施例2] 実施例1と同様にして形成し た多孔質層について、紫外線処理に代えて、空気中で、 コロナ放電をしている電極の下を20cm/分で通過さ せる処理を行った。実施例1と同様に透過色濃度を測定 したところ、0.33であった。

【0024】 [比較例2] 実施例1と同様にして形成し た多孔質層について、紫外線処理を行なわずに、記録シ ートを得た。実施例1と同様に透過色濃度を測定したと ころ、0.24であった。

#### [0025] 40

【発明の効果】本発明の、方法によると基材上に多孔質 層を厚く設けることが容易になる。この多孔質層は、記 録用シートのインク吸着層に特に好適である。



#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11152569 A

(43) Date of publication of application: 08 . 06 . 99

(51) Int. CI

C23C 16/30 B41J 2/135

(21) Application number: 09317535

(22) Date of filing: 18 . 11 . 97

(71) Applicant:

**SEIKO EPSON CORP** 

(72) Inventor:

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

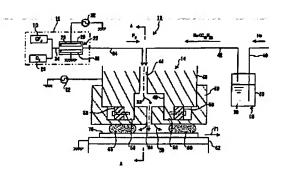
**MIYAGAWA TAKUYA** 

(54) FORMATION OF WATER REPELLENT FILM, **APPARATUS THEREFOR AND WATER** REPELLENT TREATMENT OF INK JET TYPE **PRINTER HEAD** 

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to rapidly and easily form a water repellent film.

SOLUTION: A reactive gas forming section 22 of a reactive gas supply section of a water repellent film forming apparatus 10 forms gaseous fluorine by discharging electricity via the gaseous tetrafluorocarbon and gaseous oxygen introduced therein and supplies this gas to a discharge section. A bubbling device 16 supplies gaseous helium past decane 38 to the discharge section. The discharge section 14 forms active species by discharging the electricity via a gaseous mixture 50 composed of the gaseous helium contg. the decane and the gaseous fluorine under the atm. pressure supplied to the discharge regions 66, 68 between discharge electrode sections 54, 56 and a grounding electrode 62. The active species are supplied to the ink injection surface of a printer head 70 arranged on the grounding electrode 62, by which the water repellent film incorporated with the fluorine into the decane is polymerized.



## (19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

## (11)特許出願公開番号

## 特開平11-152569

(43)公開日 平成11年(1999)6月8日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> C 2 3 C 16/30

B 4 1 J 2/135

識別記号

FΙ

C 2 3 C 16/30

B41J 3/04

103N

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

(22)出廣日

特願平9-317535

平成9年(1997)11月18日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 宮川 拓也

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

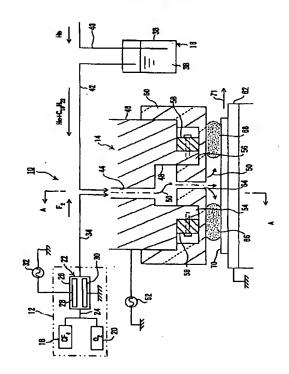
(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 撥水膜の形成方法および装置並びにインクジェット式プリンタヘッドの撥水処理方法

## (57)【要約】

【課題】 短時間で容易に撥水性の膜を形成できるようにする。

【解決手段】 撥水膜形成装置10は、反応ガス供給部12の反応ガス生成部22が導入された四フッ化炭素ガスと酸素ガスとを介して放電し、フッ素ガスを生成して放電部に供給する。バブリング器16は、デカン38を通過したヘリウムガスを放電部に供給する。放電部14は、放電電極部54、56と接地電極62との間の放電領域66、68に供給された大気圧にあるデカンを含んだヘリウムガスとフッ素ガスとの混合ガス50を介して放電し、活性種を生成する。活性種は、接地電極62の上に配置されたプリンタヘッド70のインク噴射面に供給され、デカンにフッ素が取り込まれた撥水性の膜が重合される。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧またはその近傍の圧力下において 気体状炭化水素を含んだフッ素ガスまたはフッ化水素ガ ス中で放電を発生させて活性種を生成し、この活性種に よって前記炭化水素を重合させて被処理材の表面に撥水 性の膜を形成することを特徴とする撥水膜の形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載の撥水膜の形成方法において、前記フッ素ガスは、フッ化物を放電させ、またはフッ化物の加熱分解、光分解、電気分解して生成することを特徴とする撥水膜の形成方法。

【請求項3】 請求項1に記載の撥水膜の形成方法において、前記フッ化水素ガスは、フッ化水素以外のフッ化物を放電させ、またはフッ化物の加熱分解、光分解、電気分解もしくはフッ化物を硫酸と反応させて生成することを特徴とする撥水膜の形成方法。

【請求項4】 大気圧またはその近傍の圧力下において 導入された気体を介して放電を発生する放電発生手段 と、この放電発生手段にフッ素ガスまたはフッ化水素ガ スを供給する反応ガス供給手段と、前記放電発生手段に 気体状の炭化水素を供給する有機物供給手段とを有する ことを特徴とする撥水膜形成装置。

【請求項5】 請求項4に記載の撥水膜形成装置において、前記有機物供給手段は、液体の前記炭化水素中を通過したキャリアガスを前記放電発生部に供給するパブリング器であることを特徴とする撥水膜形成装置。

【請求項6】 請求項4または5に記載の撥水膜形成装置において、前記反応ガス供給手段は、フッ化物を放電させ、またはフッ化物の加熱分解、光分解、電気分解もしくはフッ化物を硫酸と反応させて前記フッ素ガスまたは前記フッ化水素ガスを生成する反応ガス生成部を有していることを特徴とする撥水膜形成装置。

【請求項7】 印刷面にインクを選択的に噴射するための多数の細孔が設けてあるインク噴射面を撥水化するインクジェット式プリンタヘッドの撥水処理方法であって、大気圧またはその近傍の圧力下において気体状炭化水素を含んだフッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電を発生させて活性種を生成し、この活性種をプリンタヘッドの前記インク噴射面に供給して前記炭化水素を重合させて撥水膜を形成することを特徴とするインクジェット式プリンタヘッドの撥水処理方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、撥水性の膜を形成する方法に係り、特に大気圧放電を利用して撥水膜を形成する撥水膜の形成方法および装置並びにインクジェット式プリンタヘッドの撥水処理方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】インクジェット式プリンタにおいては、 プリンタヘッドがインクを噴射する多数の微細な噴射孔 を微小間隔を隔てて形成した構造となっている。そし て、プリンタヘッドの先端面(噴射面)にインクが残存すると、次に噴射されたインクが残存しているインクの 影響により印刷面に向けて真っ直ぐ飛ばなくなり、高品 質の印刷をすることができない。このため、従来は、噴 射面に例えばテフロンとニッケルとの共析メッキを施し て噴射面を撥水化させ、噴射したインキが噴射面に残存 しないようにしていた。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記した従来のテフロンとニッケルとの共析メッキによる撥水化は、メッキの前後におけるワークの洗浄を行なう必要があるなど、多くの時間および労力を必要とし、生産性を低下さて製造コストを増大させる要因となっていた。また、近年、有機物を含ませた大気圧のフルオロカーボン類を介して放電させ、フルオロカーボン類に含ませた有機物を重合して撥水性の膜を形成することが提案されているが、フルオロカーボン類は、オゾン層を破壊したり、地球を温暖化するなどの問題がある。

【0004】本発明は、前記従来技術の欠点を解消する 20 ためになされたもので、短時間で容易に撥水性の膜を形成できるようにすることを目的としている。

【0005】また、本発明は、フルオロカーボン類を使用せずに撥水膜を形成できるようにすることを目的としている。

【0006】さらに、本発明は、インクジェット式プリンタヘッドの撥水化処理を簡易に行なえるようにすることを目的としている。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明に係る撥水膜の形成方法は、大気圧またはその近傍の圧力下において気体状炭化水素を含んだフッ素ガスまたはフッ化水素ガス中で放電を発生させて活性種を生成し、この活性種によって前記炭化水素を重合させて被処理材の表面に撥水性の膜を形成することを特徴としている。

【0008】このように構成した本発明は、大気圧またはその近傍の圧力下にある炭化水素を含んだフッ素ガスまたはフッ化水素ガスを介して放電させると、フッ素の活性種が生じて炭化水素の重合反応を生じさせるとともに、重合膜が形成される際にフッ素が取り込まれてフッ素樹脂となり、高い撥水性を有するようになる。従って、大気圧下における気体放電によって撥水性の膜を形成できるため、メッキ処理などと異なり、処理の前後における洗浄などを必要とせず、短時間で容易に撥水性の膜を形成することができる。しかも、フッ素ガスまたはフッ化水素ガスを利用して放電を発生させるようにしているため、フルオロカーボン類を使用することなく撥水膜を形成することができる。

【0009】フッ索ガスまたはフッ化水索ガスは、フッ 50 化物を放電させ、またはフッ化物の加熱分解、光分解、

電気分解、もしくはフッ化物を硫酸と反応させて生成す ることができる。このような方法によりフッ案ガスまた はフッ化水素ガスを生成すれば、フルオロカーボンを使 用することなくフッ素ガスまたはフッ化水素ガスを得る ことができる。

【0010】光分解は、三フッ化窒素ガスなどの原料ガ スに紫外線を照射して行なうことができる。例えば、三 フッ化窒素を加熱したり、または紫外線を照射すること により、次の式のごとくフッ素ガスを得ることができ

[0011]

【化1】2NF3 →3F2 +N2

さらに、放電によってフッ素ガスを得る方法としては、

[0012]

【化2】2CF4→F2 +C2 F6

[0013]

【化3】CF4 +O2 →2F2 +CO2

があり、化学反応でフッ素ガスを得るには、

[0014]

【化4】2KF+H2 SO4 →F2 +K2 SO4 の方法がある。

【0015】また、放電によってフッ化水素ガスを得る 場合、

[0016]

【化5】CF4 +2H2 O→4HF+CO2 によって得られ、また例えば、

[0017]

【化6】KHF2 →KF+HF

のようにフッ化水素アルカリを加熱分解したり、

[0018]

【化7】NaF+H2 O→NaOH+HF のように、フッ化ナトリウム (NaF) などのフッ化物 塩を電気分解することによりフッ化水素ガスを得ること ができる。さらに、

[0019]

[化8]  $CaF2 + H2 SO4 \rightarrow CaSO4 + 2HF$ のように、蛍石と硫酸とを反応させることにより得るこ ともできる。

【0020】そして、上記の撥水膜の形成方法を実施す るための撥水膜形成装置は、大気圧またはその近傍の圧 40 力下において導入された気体を介して放電を発生する放 電発生手段と、この放電発生手段にフッ素ガスまたはフ ッ化水素ガスを供給する反応ガス供給手段と、前記放電 発生手段に気体状の炭化水素を供給する有機物供給手段 とを有することを特徴としている。これにより、フルオ ロカーボンを使用することなく撥水膜を短時間で容易に 形成することができる。

【0021】有機物供給手段は、液体の炭化水素中にキ ャリアガスを吹き込み、このキャリアガスを介して気化

あってよい。このようにバブリングによって炭化水素を 供給するようにすると、重合しやすい不飽和炭化水素を 用いることができ、撥水膜の形成がより容易に行なうこ とができる。そして、反応ガス供給手段に、フッ化物を 放電させ、またはフッ化物の加熱分解、光分解、電気分 解もしくはフッ化物を硫酸と反応させて前記フッ素ガス または前記フッ化水素ガスを生成する反応ガス生成部を 設ければ、フルオロカーボン類をまったく使用すること なくフッ索ガスまたはフッ化水素ガスを得ることができ 10 る。

【0022】また、本発明に係るインクジェット式プリ ンタヘッドの撥水処理方法は、印刷面にインクを選択的 に噴射するための多数の細孔が設けてあるインク噴射面 を撥水化するインクジェット式プリンタヘッドの撥水処 理方法であって、大気圧またはその近傍の圧力下におい て気体状炭化水素を含んだフッ素ガスまたはフッ化水素 ガス中で放電を発生させて活性種を生成し、この活性種 をプリンタヘッドの前記インク噴射面に供給して前記炭 化水素を重合させて撥水膜を形成することを特徴として

【0023】このように構成することにより、プリンタ ヘッドのインク噴射面に撥水性の膜が形成されるため、 メッキ処理のような作業の煩雑さを避けることができ、 短時間で容易にインク噴射面の撥水化をすることができ る。

[0024]

【発明の実施の形態】本発明に係る撥水膜の形成方法お よび装置並びにインクジェット式プリンタヘッドの撥水 処理方法の好ましい実施の形態を、添付図面に従って詳 30 細に説明する。

【0025】図1は、本発明の実施の形態に係る撥水膜 形成装置の説明図である。図1において、撥水膜形成装 置10は、反応ガス供給部(反応ガス供給手段)12と 放電発生手段である放電部14と有機物供給手段である パブリング器16を備えている。反応ガス供給部12 は、四フッ化炭素ガス供給器18と酸素ガス供給器20 と反応ガス生成部22とを有していて、反応ガス生成部 22に導入管24を介して四フッ化炭素ガス供給器18 と酸素ガス供給器20とが接続してあり、四フッ化炭素 ガス(CF4)と酸素ガス(O2)とを反応ガス生成部 22に供給できるようになっている。

【0026】反応ガス生成部22は、チャンバ26内に 電極28、30が対向配置してあって、これらの電極2 8、30間を四フッ化炭素ガスと酸素ガスとが通過する ようにしてある。そして、反応ガス生成部22は、各電 極28、30が高周波電源32に接続され、これらの電 極28、30間に高周波電圧を印加し、電極28、30 間において大気圧またはその近傍の圧力下にある四フッ 化炭素ガスと酸素ガスをとの混合ガス介して放電し、反 した炭化水素を放電発生手段に供給するバブリング器で 50 応ガスとしてのフッ素ガス (F2) を生成できるように

なっている。また、反応ガス生成部22には、反応ガス 供給管34が接続してあって、生成したフッ素ガスを放 電部14に供給できるようにしてある。一方、バブリン グ器16は、バブリング槽36内に炭化水素である。そして、バ ブリング槽36には、先端が底部に開口しているガス吹 込み管40が接続してあって、デカン38中にキャリア ガスであるヘリウムガス(He)を吹き込むことができるようになっている。さらに、バブリング槽36には、 デカン38の上方に開口している供給管42が接続してあって、デカン38中を通過して気化したデカンを含む キャリアガスを放電部14に供給できるようにしてある。

【0027】放電部14は、フッ素ガスとキャリアガス とが通流する流路44が設けられたブロック電極46を 有している。そして、ブロック電極46は、下部中央に 流路44と連通した導入室48が形成され、導入室48 にデカンを含んだヘリウムガスとフッ素ガスとの混合ガ ス50が流入するようになっている。導入室48は、ブ ロック電極48の図1の紙面と直交した方向の全長にわ 20 たって形成してある((図2参照)。また、流路44 は、導入室48に沿って複数形成してあり、各流路44 の先端が導入室48に開口している。さらに、ブロック 電極46は、髙周波電源52に接続してあって、下端部 の導入室48の両側に放電電極部54、56が形成され ている。この放電電極部54、56の外側面には、誘電 体58が取り付けてある。そして、ブロック電極46に は、下部を覆うとともに放電電極部54、56と誘電体 58とに接触している誘電体からなる電極カバー60が 装着してある。

【0028】電極カバー60の下方には、高周波電源5 2に接続した接地電極62が配置してある。また、電極 カバー60には、上下方向にガス供給路64が形成さ れ、導入室48に流入した混合ガス50を電極カバー6 0と接地電極62との間の放電領域66、68に供給で きるようにしてある。この放電領域66、68は、供給 された大気圧またはその近傍の圧力下の混合ガス50を 介して放電が行なわれ、フッ素のプラズマなどの励起さ れた活性種を生成できるようになっている。そして、ガ ス供給路64は、導入室48の全長にわたって設けてあ るとともに、流路44と位置がずれていて、混合ガス5 0がガス供給路64の全体に均一に広がるようにしてあ る。また、接地電極62の上には被処理材であるインク ジェット式プリンタのプリンタヘッド70が配置できる ようになっている。このプリンタヘッド66は、図1の 矢印71したように、図示しない搬送機構により搬送さ れるようになっていて、後述するように、線状に形成し た放電領域66、68において撥水化処理がなされるよ うになっている。

【0029】プリンタヘッド70は、図3に示したよう

に、ボディー72に複数のインク通路74がマトリックス状に形成してある。また、インク通路74は、ボディー72に設けた面板76に形成したインク噴射孔78に連通している。そして、プリンタヘッド62は、インク噴射面80を上にした状態で接地電極62の上を通過するようになっている。さらに、プリンタヘッド70は、インク噴射面80の撥水処理をする際に、インク噴射孔78やインク通路74の内面に撥水性の膜が付着するのを防止するため、粘着テープなど盲蓋82によりインク通路74の後端側が塞いである。

【0030】このように構成した実施の形態においては、反応ガス供給部12の四フッ化炭素ガス供給器16と酸素ガス供給器18とから反応ガス生成部22に四フッ化炭素ガスと酸素ガスとを所定の割合で供給する。そして、反応ガス生成部22の電極26、28間に例えば周波数13.56MHzの高周波電圧を印加し、大気圧下にある四フッ素ガスと酸素ガスとを介して放電させて、

[0031]

【化9】CF4 +O2 →2F2 +CO2 の反応によりフッ素ガスを生成し、デカンを含んだヘリウムガスとともに流路36を介してブロック電極46の導入室48に導入する。

【0032】一方、放電部14のブロック電極46と接地電極62との間に例えば13.56MHz、放電出力300Wの高周波電圧を印加する。そして、放電部14は、導入室48に流入したフッ素ガスとへリウムガスとの混合ガス50がガス供給路64を介して電極カバー60と接地電極62との間に供給されると、高周波電圧によって線状の放電領域66、68において混合ガス50を介して放電し、フッ素のプラズマ等の活性種を生成する。そこで、搬送機構によって複数のプリンタへッド70を順次放電領域66、68に送り込むと、活性種によって混合ガス50に含まれた気体状のデカン38が各プリンタへッド70のインク噴射面80において重合し、図3の破線に示したような撥水膜84が形成される。

【0033】このように、この実施の形態においては、テフロンとニッケツとの共析メッキと異なり、撥水性の膜84を短時間で容易に形成することができ、プリンタヘッド70の撥水処理を簡易に行なうことができる。しかも、インク噴射面80に噴射されたインクが残存するのを防止でき、インクヘッド70から噴射されたインクの飛び散りやばらつきが解消され、より鮮明かつ高品質の印刷が可能となる。また、この実施形態においては、反応ガス生成部22に四フッ化炭素ガスと酸素ガスとを供給して放電させたことにより、フッ素ガスを非常に効率よく生成することができる。

【0034】すなわち、発明者等の実験によると、反応 50 ガス生成部22に300cc/分の乾燥させた四フッ化

炭素ガスを供給し、13.56MHzの高周波電圧を印 加し(放電出力300W)、反応ガス生成部22におけ る出側のフッ素ガス濃度を測定したところ、620pp mであった。

【0035】ところが、乾燥させたフッ素ガス250c c/分と乾燥させた酸素ガス50cc/分とを反応ガス 生成部22に供給し、前記と同様の条件で放電させたと ころ、出側におけるフッ素ガスの濃度は42000pp mであった。さらに、乾燥させたフッ素ガス200cc /分と乾燥させた酸素ガス100cc/分とを反応ガス 生成部22に供給し、前記と同様の条件で放電させたと ころ、出側におけるフッ素ガスの濃度は13000pp mであった。

【0036】以上のことから、四フッ化炭素ガスに酸素 ガスを混入すると、フッ素ガスの生成量を飛躍的に向上 させられることがわかった。

【0037】また、乾燥させた四フッ化炭素ガス300 c c/分を水にバブリングさせたのち、反応ガス生成部 22に供給して上記と同様にして放電させたところ、出 た。このことから、水も酸素と同様にフッ素ガスの生成 量を増大させる効果があることがわかる。

【0038】なお、前記実施の形態においては、反応ガ ス生成部22に四フッ化炭素ガスと酸素ガスとを供給し てフッ素ガスを生成した場合について説明したが、酸素 ガスを供給せずに四フッ化炭素ガスを介して放電させて フッ素ガスを生成してもよい。また、反応ガス生成部2 2に四フッ化炭素ガスと水蒸気とを供給して放電させ、 [0039]

【化10】CF4 +2H2 O→4HF+CO2

のようにフッ化水素 (HF) ガスを生成して放電部14 に供給してもよい。さらに、上記においては、フッ素ガ スまたはフッ化水素ガスの原料として四フッ化炭素ガス を用いた場合について説明したが、フッ素ガスまたはフ ッ化水素ガスの生成は、詳細を後述するようにこれに限 定されるものではない。そして、電気分解や熱分解等で 得たフッ素ガスまたはフッ化水素ガスを放電部14に供 給するようにすれば、フルオロカーボンを使用する必要 がなく、オゾン層の破壊や地球の温暖化を防止すること が出きる。また、前記実施の形態においては、デカンを 40 使用して撥水膜84を形成した場合について説明した が、デカン以外の炭化水素を用いても撥水膜84を形成 することができる。さらに、キャリアガスがヘリウムガ スである場合について説明したが、アルゴンガスなどで あってもよい。

【0040】図4は、放電部の他の実施形態を示したも のである。図4において、放電部90は、絶縁材からな るベース92の上部に接地電極62が配設してある。そ して、接地電極62の周囲には、ベース92の段部に設 けたハウジング94が配置してあり、このハウジング9 50 6を設けたものである。この反応ガス生成装置134

4に保持部材96を介して高周波電源52に接続してあ る高周波電極98が支持させてある。この高周波電極9 8は、接地電極50と対向する対向電極部100と、対 向電極部100の上部に設けた支持電極部102とによ って導入室104が形成してあって、支持電極部102 に設けた導入口106からデカンを含んだヘリウムガス とフッ素ガスとの混合ガス50を導入室104に流入さ せることができるようにしてある。

【0041】対向電極部100は多孔となっていて、導 10 入室104に流入した混合ガス50が導入室104の全 体から下方に流出するようにしてある。そして、対向電 極部100の下部には、保持部材96に支持させた多孔 の整流板108が配置してあって、対向電極部100か ら流出した大気圧またはその近傍の圧力の混合ガス50 が整流板108の下部の放電領域110に均一に供給さ れ、接地電極62の上に配置した被処理材である板状ワ ーク112の上面全体に、放電により生じた活性種を均 一に照射できるようにしてある。さらに、ハウジング9 4の下部には、開閉弁114を備えた排出口116が設 側におけるフッ素ガスの濃度は38000ppmであっ 20 けてあり、ワーク112に撥水性の膜を形成したのちの ガスを排出できるようにしてある。

> 【0042】このように構成した本実施形態の放電部9 0においては、導入室104に流入したヘリウムガスと フッ素ガスとの混合ガス50は、対向電極部100、整 流板108を介して放電領域110の全体にほぼ均一に 供給され、放電により励起されて生じた活性種がワーク 112に照射される。これにより、混合ガス50に含ま れていた気体状のデカンがワーク112の表面において 重合されて撥水性の重合膜を形成する。

【0043】図5ないし図8は、フッ素ガスまたはフッ 化水素ガスの生成装置の他の実施形態を示したものであ

【0044】図5に示した反応ガス生成装置120は、 チャンバ122に、原料ガス124を導入する原料導入 管126と、生成したフッ素ガスまたはフッ化水素ガス からなる反応ガス128を放電部に供給する反応ガス供 給管130が接続してある。また、チャンバ122の底 部に原料ガス124を加熱するヒータ132が設けてあ る。

【0045】このように構成した反応ガス生成装置12 0によるフッ素ガスの生成は、原料導入管126を介し て四フッ化炭素ガス、フッ化水素ガスなどの原料ガス1 24をチャンバ122内に導入し、原料ガス124を加 熱分解する。なお、チャンバ122内に蛍石と硫酸、ま たは濃硫酸と金属フッ化物とを配置してヒータ132に よって加熱すれば、フッ化水素ガスを得ることができ

【0046】図6に示した反応ガス生成装置134は、 前記のヒータ132に代えて紫外線を放射する光源13

は、チャンバ122内の原料ガス124に紫外線を照射 して励起し、四フッ化炭素ガスやフッ化水素ガスを分解 してフッ素ガスを生成する。

【0047】図7に示した実施の形態は、電気分解によ って反応ガスを得るものである。反応ガス生成装置14 0は、例えばフッ化水素酸や融解したフッ化水素カリウ ムなどの電解液142を貯溜した電解槽144を有して いる。そして、電解液142中には、直流電源146に 接続した電極148、150が配設してある。また、電 解槽144には、仕切り板152が電極148と電極1 50との間に設けてあって、電極148から生成される 水索ガスと電極150から生成されるフッ素ガスとが混 じらないようにしてある。

【0048】図8に示した反応ガス生成装置154は、 槽156に液体フッ化水素158が貯溜してある。そし て、槽156には、ヘリウムガスなどのキャリアガス1 60が通る管路162の分岐管164、166が挿入し てある。これらの分岐管164、166は、液体フッ化 水素158の上方に開口していて、管路162の導入部 168、分岐管164を介してキャリアガス160の一 20 部を槽156内に導入することができるようにしてある とともに、気化したフッ化水素を含んだキャリアガス1 60を分岐管166、供給管部170を介して大気圧ま たはその近傍の圧力の反応ガスとして放電部に供給する ようになっている。

#### [0049]

【実施例】《実施例1》乾燥させた大気圧の四フッ化炭 素ガス200 c c / 分を反応ガス生成部22に供給しつ つ、電極28、30間に13.56MHzの髙周波電圧 (放電出力300W) を印加してフッ素ガスを生成し、 これを図4に示した放電部90の放電領域110に供給 するとともに、ヘリウムガス201/分の一部(11/ 分)をバブリング器 1 6 に貯溜したデカン (C10 H22) 中を通してバブリングを行ない、他のヘリウムガスと一 緒に放電領域110に供給した。そして、高周波電極9 8と接地電極62との間に13.56MHzの髙周波電 圧(放電出力300W)を印加し、大気圧状態にあるデ カンを含んだヘリウムガスとフッ案ガスとの混合ガス5 0を介して放電させて活性種を生成し、接地電極62の 上に配置したステンレス板からなるワーク112に照射 40 し、撥水化処理を行なった。

【0050】5分間の処理を行なったところ、ワーク1 12の表面に約10μmの厚さのデカンによる重合膜が 形成された。この重合膜の上に水を滴下したところ、水 との接触角が120度であって、非常に撥水性があるこ とがわかった。これは、デカンの不飽和結合が活性化し たフッ素により切断されてデカンの重合反応が生ずると ともに、デカンが重合する際にフッ案原子が取り込まれ てフッ素樹脂の重合膜が形成されたことによるものと思 われる。

【0051】《実施例2》ヘリウムガス201/分の一 部(11/分)をバブリング器16に貯溜したデカン (C10 H22) 中を通してパブリングを行なうとともに、 ヘリウムガス11/分をフッ化水素の50%水溶液 (フ ッ化水素酸)にバブリングし、これらのヘリウムガスを 放電部に供給して髙周波電極98と接地電極62との間 に13.56MHzの髙周波電圧(放電出力300W) を印加し、放電を発生させてステンレス板を5分間処理 したところ、ステンレス板の表面にデカンによる重合膜 が形成された。この重合膜の上に水を滴下したところ、 フッ素ガスを使用して形成した重合膜とほぼ同様の接触 角が得られ、撥水性に優れていることが確認された。

10

#### [0052]

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれ ば、大気圧またはその近傍の圧力下にある炭化水素を含 んだフッ素ガスまたはフッ化水素ガスを介して放電させ ると、フッ素の活性種が生じて炭化水素の重合反応を生 じさせるとともに、重合膜が形成される際にフッ素が取 り込まれてフッ素樹脂となるため、大気圧下における気 体放電によって撥水性の膜を短時間で容易に形成でき る。

【0053】また、本発明のインクジェット式プリンタ ヘッドの撥水処理方法によれば、大気圧またはその近傍 の圧力下にある炭化水素を含んだフッ素ガスまたはフッ 化水素ガスを介して放電させ、プリンタヘッドのインク 噴射面に供給することにより、インク噴射面に撥水性の 膜が重合されるため、短時間で容易にインク噴射面の撥 水化を行なうことができる。

### 【図面の簡単な説明】

- 30 【図1】本発明の実施の形態に係る撥水膜形成装置の説 明図である。
  - 【図2】図1のA-A線に沿った断面図である。
  - 【図3】インクジェット式プリンタヘッドの断面図であ る。
  - 【図4】 放電部の他の実施形態の断面図である。
  - 【図5】反応ガスを生成する装置の一例を示す図であ
  - 【図6】 反応ガスを生成する装置の他の例を示す図であ
- 【図7】 反応ガスを生成する装置のさらに他の例を示す 図である。
  - 【図8】フッ化水素ガスを生成する装置の一例を示した ものである。

#### 【符号の説明】

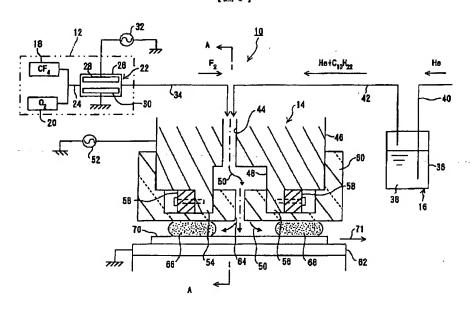
- 10 撥水膜形成装置 1 2
  - 反応ガス供給手段(反応ガス供給部)
- 14 放電発生手段 (放電部)
- 16 有機物供給手段 (バブリング器)
- 2 2 反応ガス生成部
- 32 高周波電源 50

(7)

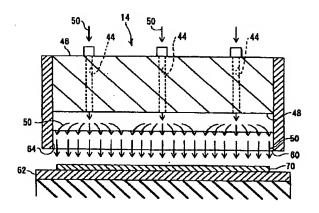
特開平11-152569

	11		12
3 8	炭化水素 (デカン)	7 4	インク通路
4 6	ブロック電極	7 8	インク噴射孔
5 0	混合ガス	8 0	インク噴射面
5 2	髙周波電源	8 4	撥水膜
54,56	放電電極部	9 0	放電部
6 2	接地電極	108	整流板
66,68	放電領域	1 1 0	放電領域
7 0	プリンタヘッド	1 1 2	ワーク

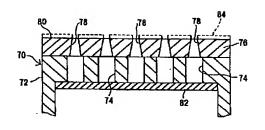
【図1】



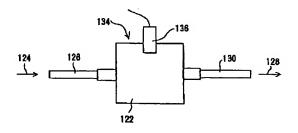
【図2】

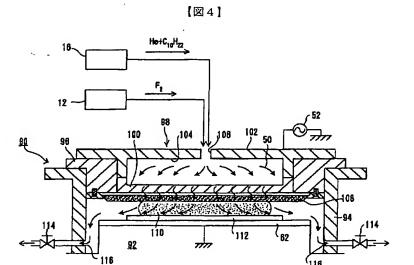


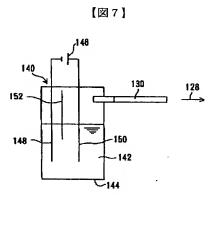
【図3】

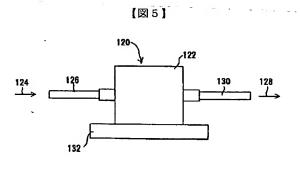


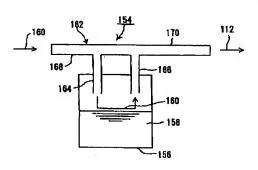
【図6】











【図8】